

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

Offenlegungsschrift  
DE 196 22 059 A 1

21 Aktenzeichen: 196 22 059.9  
22 Anmeldetag: 31. 5. 96  
43 Offenlegungstag: 3. 4. 97

51 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
C 08 L 19/00  
C 08 L 23/00  
C 08 L 23/12  
C 08 L 9/00  
C 08 L 27/00  
C 08 L 83/04

(2)  
DE 196 22 059 A 1

30 Unionspriorität: 32 33 31

02.10.95 JP 7-255221

71 Anmelder:

The Yokohama Rubber Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

74 Vertreter:

Hoffmann, Eitle & Partner Patent- und  
Rechtsanwälte, 81925 München

72 Erfinder:

Watanabe, Jiro, Hiratsuka, Kanagawa, JP; Ozawa,  
Osamu, Hiratsuka, Kanagawa, JP; Kuroda, Noriaki,  
Hiratsuka, Kanagawa, JP; Kawaguchi, Gou,  
Hiratsuka, Kanagawa, JP

54 Thermoplastische Elastomerzusammensetzung

57 Offenbart wird eine thermoplastische Elastomerzusammensetzung, umfassend eine thermoplastische Harzkomponente mit 10 bis 95 Gew.-% eines Polypropylens mit einer syndiotaktischen Struktur und eine Elastomerkomponente, wobei diese Zusammensetzung einen  $\alpha$ -Wert, der wie folgt definiert ist, von 1 oder weniger hat:

$$\alpha = (\Phi_d / \Phi_m) \times (\eta_m / \eta_d)$$

worin der Volumenbruch der thermoplastischen Harzkomponente mit  $\Phi_m$  bezeichnet wird und ihre Schmelzviskosität im Mischungszustand  $\eta_m$  ist und der Volumenbruch der Elastomerkomponente  $\Phi_d$  und ihre Schmelzviskosität  $\eta_d$  ist.

DE 196 22 059 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine thermoplastische Elastomerzusammensetzung. Insbesondere betrifft sie eine thermoplastische Elastomerzusammensetzung, die ein syndiotaktisches Polypropylen mit ausgezeichneten gummiartigen Eigenschaften und Hitzebeständigkeit bis hinein in den Hochtemperaturbereich enthält und für verschiedene Applikationen verwendbar ist, bei denen das Material hohen Temperaturen ausgesetzt ist, wie beispielsweise für Schläuche in Kraftfahrzeugen, Baumaschinen etc., Dichtungen für Kraftfahrzeuge, Folienstoffe für Hoch- und Tiefbau, Dichtungen und Reifenteile.

Thermoplastische Elastomere sind im Stand der Technik bekannt und können durch Mischung einer Elastomerkomponente mit einem thermoplastischen Harz erhalten werden. Auch thermoplastische Elastomerzusammensetzungen sind Stand der Technik und können durch Vulkanisierung (oder Vernetzung) einer Elastomerkomponente während des Mischprozesses erhalten werden, so daß eine dynamische Vulkanisierung bewirkt und eine größere Gummielastizität sichergestellt wird. Mit solchen Polymerzusammensetzungen wurde festgestellt, daß sie die gewünschten Eigenschaften einer dem Gummi inhärenten Elastizität und weitere inhärente Eigenschaften plus die thermoplastische Formbarkeit eines thermoplastischen Harzes etc. ergeben können. Die thermoplastische Elastomerzusammensetzung hat zwar eine bessere Hitzebeständigkeit, wenn ein thermoplastisches Harz mit einer hohen Hitzedeformationstemperatur verwendet wird, hat aber dann einen zu hohen Young-Modul und verliert ihre Gummieigenschaften oder Flexibilität. Wenn eine zu große Kautschukmenge verwendet wird, trat im Stand der Technik das Problem auf, daß die Verarbeitbarkeit der Elastomerzusammensetzung als thermoplastisches Material schlecht wurde. Wenn umgekehrt ein Harz mit einem niedrigen Elastizitätsmodul verwendet wird, so wird, da das Harz im allgemeinen auch eine niedrige Hitzedeformationstemperatur hat, die Gummielastizität verbessert, aber die Hitzebeständigkeit (Hitzedeformationsfestigkeit) verschlechtert.

Demgemäß sind Ziele der vorliegenden Erfindung die Beseitigung der obigen erwähnten Probleme des Standes der Technik und die Bereitstellung einer thermoplastischen Elastomerzusammensetzung mit einer höheren Hitzedeformationsbeständigkeit und einer größeren Gummielastizität im Vergleich zu herkömmlichen thermoplastischen Elastomeren.

Erfindungsgemäß wird eine thermoplastische Elastomerzusammensetzung zur Verfügung gestellt, die eine thermoplastische Harzkomponente, die 10 bis 95 Gew.-% eines Polypropylens mit einer syndiotaktischen Struktur enthält, und eine Elastomerkomponente umfaßt, bei der die Zusammensetzung einen  $\alpha$ -Wert, der wie folgt definiert ist, von 1 oder weniger aufweist:

$$\alpha = (\Phi d / \Phi m) \times (\eta m / \eta d)$$

worin der Volumenbruch der thermoplastischen Harzkomponente  $\Phi m$  ist und ihre Schmelzviskosität bei den Mischbedingungen  $\eta m$  ist und der Volumenbruch der Elastomerkomponente mit  $\Phi d$  und ihre Schmelzviskosität mit  $\eta d$  bezeichnet werden.

Aufbau, Durchführungsweisen und Effekte der vorliegenden Erfindung werden nun im Detail erläutert:

Die Existenz von syndiotaktischen Polypropylenen ist seit langem bekannt, aber das Verfahren der Niedertemperatur-Polymerisation unter Verwendung herkömmlicher sogenannter Ziegler-Katalysatoren aus einer Vanadium-Verbindung und einem Ether und einer Organoaluminium-Verbindung führt zu einer niedrigen Syndiotaktizität, die die Merkmale eines syndiotaktischen Polypropylens in keiner Weise zeigt. Insbesondere können die Copolymere aus Ethylen und Propylen nicht kristallines Polypropylen genannt werden. Andererseits wurde zuerst von J. A. Ewen et al. entdeckt, daß ein Polypropylen mit ausgezeichneter Taktizität und einer syndiotaktischen Pentadenfraktion von mehr als 0,7 mit einem Katalysator erhalten werden kann, der aus einer Übergangsmetall-Katalysatorkomponente mit einem asymmetrischen Liganden und Aluminoxan zusammengesetzt ist, d. h. einem sogenannten Metallocen-Katalysator (J. Am. Chem. Soc., 110, 6255—6256, 1988).

Als geeigneter Katalysator zur Synthese eines Polypropylens mit einer im wesentlichen syndiotaktischen Struktur, das in die erfindungsgemäße thermoplastische Elastomerzusammensetzung gemischt wird, lassen sich beispielsweise die in der oben erwähnten Publikation beschriebenen Verbindungen anführen. Wenn jedoch ein Polypropylen-Homopolymer, selbst mit unterschiedlicher Struktur, hergestellt wird, läßt sich auch ein Katalysatorsystem verwenden, das ein Polymer mit einer relativ hohen Taktizität, nämlich einer syndiotaktischen Pentadenfraktion des resultierenden Polymers von etwa 0,7 oder mehr ergibt (A. Zambelli et al., Macromolecules, 6, 687 (1973), ibid 8, 925, (1975)). Beispielsweise ist ein Katalysatorsystem aus einer Übergangsmetall-Verbindung mit einem asymmetrischen Liganden und einer aluminiumorganischen Verbindung, d. h. ein sogenanntes Metallocen-Katalysatorsystem, effektiv.

Beispiele geeigneter Katalysatorsysteme sind in der oben erwähnten Publikation beschrieben, z. B. Isopropyl (cyclopentadienyl-1-fluorenyl)hafniumdichlorid oder Isopropyl (cyclopentadienyl-1-fluorenyl)zirkoniumdichlorid. Beispiele von aluminiumorganischen Verbindungen sind Aluminoxan oder eine Alkylaluminium-Verbindung. Beispiele von Aluminoxanen sind Alkylaluminium-Verbindungen, die mit Wasser kondensiert wurden. Insbesondere kann Methylaluminoxan und insbesondere eines mit einem Kondensationsgrad von wenigstens 5, stärker bevorzugt wenigstens 10, effektiv verwendet werden.

Das bevorzugte Verhältnis von Aluminoxan zur oben erwähnten Übergangsmetall-Katalysatorkomponente beträgt 10 bis 1 Million (in Molen), gewöhnlich 5 bis 5000 (in Molen). Außerdem kann eine Kombination einer Alkylaluminium-Verbindung und von stabilen Anionen oder von Verbindungen, die stabile Anionen erzeugen können, verwendet werden.

Die Polymerisationsbedingungen sind nicht besonders beschränkt. Beispielsweise kann die Lösungs-Polymerisationsmethode unter Verwendung von Lösungsmitteln oder die Block-Polymerisationsmethode und eine

Gasphasen-Polymerisationsmethode mit im wesentlichen keinem inerten Medium verwendet werden. Die Polymerisationstemperatur beträgt vorzugsweise  $-100$  bis  $200^{\circ}\text{C}$  und der Polymerisationsdruck liegt vorzugsweise bei Normaldruck bis  $10\text{ MPa}$  ( $100\text{ kg/cm}^2$ ). Stärker bevorzugt betragen diese Werte  $-100$  bis  $100^{\circ}\text{C}$  und Normaldruck bis  $5\text{ MPa}$  ( $50\text{ kg/cm}^2$ ).

Außerdem ist es während der Polymerisation möglich,  $10\text{ Gew.}\%$  oder weniger Ethylen oder eines  $\alpha$ -Olefins mit wenigstens 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, z. B. 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten und 4-Methyl-1-penten mit wenigstens  $90\text{ Gew.}\%$  Propylen zu copolymerisieren. Wenn die Ethylen- oder  $\alpha$ -Olefin-Menge mehr als  $10\text{ Gew.}\%$  beträgt, werden die Eigenschaften der Zusammensetzung, beispielsweise die Hitzedeformationsfestigkeit und Formbarkeit unvorteilhaft geringer.

Die syndiotaktische Pentadenfraktion des in der vorliegenden Erfindung verwendeten syndiotaktischen Polypropylens beträgt vorzugsweise wenigstens  $0,7$ , stärker bevorzugt wenigstens  $0,85$ . Wenn dieser Wert kleiner wird als  $0,7$ , werden die Hitzedeformationsfestigkeit und die Formbarkeit und die Verarbeitbarkeit schlechter. In allgemeinen thermoplastischen Harzen verhalten sich die Hitzedeformationsbeständigkeit und die Flexibilität reziprok zueinander und mit einer Erhöhung der Hitzedeformationsfestigkeit wird das Harz steifer. Hingegen ist ein nach dem oben erwähnten Verfahren synthetisiertes syndiotaktisches Polypropylen ein Material, das neben Flexibilität auch eine hohe Hitzedeformationsbeständigkeit hat und dürfte das Material sein, das zur Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomierzusammensetzung mit guter Hitzedeformationsbeständigkeit am geeignetsten ist.

Die thermoplastische Harzkomponente der erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomierzusammensetzung besteht aus einer Mischung eines Polypropylens mit einer syndiotaktischen Struktur in einer Menge von  $10$  bis  $95\text{ Gew.}\%$ , vorzugsweise  $15$  bis  $95\text{ Gew.}\%$ , und einem beliebigen anderen thermoplastischen Harz. Wenn der Gehalt des Propylens mit syndiotaktischer Struktur weniger als  $10\text{ Gew.}\%$  beträgt, fehlt es der Zusammensetzung an ausreichender Flexibilität und Hitzedeformationsbeständigkeit, wohingegen, wenn der Gehalt mehr als  $95\text{ Gew.}\%$  beträgt, die Kontrolle der Hitzebeständigkeit und anderer gewünschter Eigenschaften (z. B. Ölbeständigkeit, Luftundurchlässigkeit etc.) unzureichend wird.

Beispiele von weiteren thermoplastischen Harzen, aus denen die thermoplastische Elastomierzusammensetzung der vorliegenden Erfindung bestehen kann, sind die folgenden thermoplastischen Harze und beliebige Mischungen davon oder damit:

Polyolefinharze (z. B. hochdichtes Polyethylen (HDPE), ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMWPE), isotaktisches Polypropylen, Ethylen-Propylen-Copolymerharz), Polyamidharze (z. B. Nylon 6 (N6), Nylon 66 (N66), Nylon 46 (N46), Nylon 11 (N11), Nylon 12 (N12), Nylon 610 (N610), Nylon 612 (N612), Nylon 6/66-Copolymere (N6/66), Nylon 6/66/610-Copolymere (N6/66/610), Nylon MXD6 (MXD6), Nylon 6T, Nylon 6/6T-Copolymere, Nylon 66/PP-Copolymere, Nylon 66/PPS-Copolymere), Polyesterharze (z. B. Polybutylenterephthalat (PBT), Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylenisophthalat (PEI), PET/PEI-Copolymere, Polyacrylat (PAR), Polybutylennaphthalat (PBN), flüssigkristalline Polyester, Polyoxyalkylendiimidssäure/Polybutylaterephthalat-Copolymere und andere aromatische Polyester), Polynitrilharze (z. B. Polyacrylnitril (PAN), Polymethacrylnitril, Acrylnitril/Styrol-Copolymere (AS), Methacrylnitril/Styrol-Copolymere, Methacrylnitril/Styrol/Butadien-Copolymere) (Methacrylatharze, z. B. Ethylpolymethacrylat), Polyvinylharze (z. B. Vinylacetat (EVA), Polyvinylalkohol (PVA), Vinylalkohol/Ethylen-Copolymere (EVOH), Polyvinylidenchlorid (PVDC), Polyvinylchlorid (PVC), Vinylchlorid/Vinylidenchlorid-Copolymere, Vinylidenchlorid/Methacrylat-Copolymere), Celluloseharze (z. B. Celluloseacetat und Celluloseacetatlactat), Fluorharze (z. B. Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polyvinylfluorid (PVF) Polychlortrifluorethylen (PCTFE), Tetrafluorethylen/Ethylen Copolymere (ETFE), Imidharze (z. B. aromatische Polyimide (PI)), etc.

Beispiele von Elastomerkomponenten, die Bestandteile der erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomierzusammensetzung sein können, sind die folgenden Elastomere und beliebige Mischungen davon oder Mischungen, die diese Elastomere als Hauptbestandteile enthalten:

Dien-Kautschuke und deren hydrierte Produkte (z. B. NR, IR, epoxylierter Naturkautschuk, SBR, BR (cis-reicher BR und cis-ärmer BR), NBR, hydrierter NBR, hydrierter SBR), Olefin-Kautschuke (z. B. Ethylenpropylen-Kautschuke (EPDM, EPM), Maleinsäure-modifizierter Ethylenpropylen-Kautschuk (M-EPM) IIR, Isobutylen und aromatische Vinyl- oder Dienmonomer-Copolymere, Acryl-Kautschuke (ACM), Ionomere), halogenierte Kautschuke (z. B. Br-IIR, Cl-IIR, bromierte Isobutylenparamethylstyrol-Copolymere (Br-IPMS), CR, Chlorhydrin-Kautschuk (CHR), chloresulfoniertes Polyethylen (CSM), chloriertes Polyethylen (CM), Maleinsäure-modifiziertes chloriertes Polyethylen (M-CM), Silicon-Kautschuke (z. B. Methylvinylsilicon-Kautschuk, Dimethylsilicon-Kautschuk, Methylphenylvinylsilicon-Kautschuk), sulfonierte Kautschuke (z. B. Polysulfid-Kautschuk), Fluoro-Kautschuke (z. B. Vinylidenfluorid-Kautschuk, Fluorvinylether-Kautschuk, Tetrafluorethylen-Propyl-Kautschuk, Fluorsilicon-Kautschuk, Fluorophosphagen-Kautschuk) und thermoplastische Elastomere (z. B. Styrol-Elastomere, Olefin-Elastomere, Ester-Elastomere, Urethan-Elastomere und Polyamid-Elastomere).

Das Verhältnis von thermoplastischer Harzkomponente und Elastomerkomponente, die die erfindungsgemäße thermoplastische Elastomierzusammensetzung bilden, ist nicht besonders beschränkt, aber bevorzugt ist ein Verhältnis von thermoplastischer Harzkomponente : Elastomerkomponente von  $90 : 10$  bis  $15 : 85$ . Wenn die Menge an thermoplastischer Harzkomponente zu groß wird, besteht die Tendenz, daß die Gummielastizität der erhaltenen thermoplastischen Elastomierzusammensetzung zu stark verloren geht und die Hitzeerweichungsbeständigkeit verloren geht, wohingegen wenn die Menge zu klein ist, das thermoplastische Harz, das als kontinuierliche Phase dient, und die Elastomerkomponente, die als die dispergierte Phase dient, ihr Phasenverhalten umkehren und daher die so hergestellte Elastomierzusammensetzung nicht mehr die Fluidität eines thermoplastischen Harzes aufweist und nicht geformt werden kann.

Falls können zu den oben erwähnten Elastomerkomponenten oder thermoplastischen Harzkomponenten beliebige Mengen an Zusatzstoffen gegeben werden, die gewöhnlich zu Elastomeren zur Verbes-

serung der Fluidität, Hitzebeständigkeit, physikalischen Festigkeit, Kosten etc. der thermoplastischen Elastomerzusammensetzung zugegeben werden, beispielsweise Verstärker, Füllstoffe, Weichmacher, Antioxidantien und Verarbeitungshilfsmittel.

Wenn sich die chemische Kompatibilitäten einer spezifischen thermoplastischen Harzkomponente und einer Elastomerkomponente unterscheiden, wird vorzugsweise zwischen den beiden durch Verwendung eines geeigneten Kompatibilisierungsmittels als dritte Komponente Kompatibilität hergestellt. Durch Beimischung eines Kompatibilisierungsmittels in das System sinkt die Grenzflächenspannung zwischen der thermoplastischen Harzkomponente und der Elastomerkomponente und infolgedessen wird die Größe der Elastomer- (oder Kautschuk-)Partikel, die die disperse Phase bilden, sehr klein, so daß die Eigenschaften der zwei Komponenten besser zur Geltung kommen. Der Kompatibilisator kann im allgemeinen aus einer Copolymer-Struktur bestehen, der die Struktur von einer oder beider Komponenten der thermoplastischen Harzkomponente und Elastomerkomponente aufweist, oder von einem Copolymer, das eine Epoxy-Gruppe, Carboxyl-Gruppe, Carbonyl-Gruppe, Halogen-Gruppe, Amino-Gruppe, Oxazolin-Gruppe, Hydroxyl-Gruppe etc. enthält, die mit der thermoplastischen Harzkomponente oder Elastomerkomponente reagieren kann. Diese Gruppen können in Abhängigkeit von der Art der thermoplastischen Harzkomponente und Elastomerkomponente, die gemischt werden sollen, gewählt werden. Beispiele dafür sind Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol-Block-Copolymere (SEBS) und ihre Maleinsäure-modifizierten Derivate, EPDM und EPM und deren Maleinsäure-modifizierte Derivate, EPDM/Styrol oder EPDM/Acrylnitril-Pfropf-Copolymere und deren Maleinsäure-modifizierten Derivate, Styrol/Maleat-Copolymere etc. Die Menge des beigemischten Kompatibilisators ist nicht besonders beschränkt, liegt aber vorzugsweise bei 0,5 bis 10 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teilen Polymer-Komponente (Summe des thermoplastischen Harzes und Elastomers).

In der vorliegenden Erfindung muß man bei einem Volumenbruch, der wie folgt definiert ist, von 1,0 oder weniger kneten:

$$\alpha = (\Phi_d / \Phi_m) \times (\eta_m / \eta_d)$$

worin der Volumenbruch der thermoplastischen Harzkomponente einschließlich des syndiotaktischen Polypropylens, die die kontinuierliche Phase (sogenannte Matrix-Phase) bildet, mit  $\Phi_m$  bezeichnet wird und ihre Schmelzviskosität während des Schmelzknetsens  $\eta_m$  ist, und der Volumenbruch der Elastomerkomponente, die die disperse Phase (sogenannte Domänenphase) bildet, mit  $\Phi_d$  bezeichnet wird und ihre Viskosität unter den gleichen Bedingungen  $\eta_d$  ist. Dies kommt daher, daß, wenn der obige  $\alpha$ -Wert kleiner wird als 1, die Mikrostruktur der so erzeugten thermoplastischen Elastomerzusammensetzung die thermoplastische Harzkomponente als kontinuierliche Phase (Matrix) und die Elastomerkomponente als disperse Phase (Domäne) aufweist und daher in Abhängigkeit von den Methoden zur Formung von thermoplastischen Harzen eine Formung möglich ist. Ist hingegen  $\alpha$  1 oder mehr, kehren sich die kontinuierliche Phase und disperse Phase um und daher weist die so hergestellte thermoplastische Elastomerzusammensetzung nicht mehr die Fluidität eines thermoplastischen Harzes auf und kann daher nicht mit einer Formungsmaschine für ein Harz geformt werden.

Die erfindungsgemäße thermoplastische Elastomerzusammensetzung kann durch Schmelzkneten einer thermoplastischen Harzkomponente, die wenigstens 10 Gew.-% und nicht mehr als 95 Gew.-% eines syndiotaktischen Polypropylens enthält, und einer Elastomerkomponente (d. h. im Fall von Kautschuk unvulkanisiert) mit einem Biaxialknetter/Extruder etc. hergestellt werden, wobei die Elastomerkomponente in der thermoplastischen Harzkomponente, die die kontinuierliche Phase bildet, dispergiert wird. Dabei kann die Mischung des syndiotaktischen Polypropylens und weiterer thermoplastischen Harze durch einen Extruder etc. im voraus erfolgen. Außerdem kann auch eine Trockenmischung in pelletisiertem Zustand ausgeführt werden und die drei Komponenten können dann gleichzeitig oder nacheinander separat während des Mischens mit der Elastomerkomponente geknetet werden. Wenn die Elastomerkomponente vulkanisiert wird, kann man auch während des Knetsens ein Vulkanisiermittel zugeben, so daß die Elastomerkomponente dynamisch vulkanisiert wird.

Das Vulkanisiermittel, Vulkanisierhilfsmittel, die Vulkanisierbedingungen (Temperatur, Zeit) etc. für die Vulkanisierung der in der erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomerzusammensetzung verwendeten Elastomerkomponente kann in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der zugegebenen Elastomerkomponente geeignet gewählt werden und ist nicht besonders beschränkt. Als Vulkanisiermittel kann ein allgemeines Kautschuk-Vulkanisiermittel (oder Vernetzungsmittel) verwendet werden. Speziell sind Beispiele von schwefelhaltigen Vulkanisiermitteln Schwefelpulver, ausgefällter Schwefel, hochdisperser Schwefel, kolloidaler Schwefel, unlöslicher Schwefel, Dimorpholindisulfid, Alkylphenoldisulfid etc. 0,5 bis 4 phr (Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile Elastomerkomponente (Polymer)) können beispielsweise verwendet werden.

Beispiele von Organoperoxid-Vulkanisiermitteln sind im übrigen Benzoylperoxid, t-Butylhydroperoxid, 2,4-Dichlorbenzoylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan, 2,5-Dimethylhexan-2,5-di(peroxybenzoat), etc. Beispielsweise können in etwa 1 bis 15 phr verwendet werden. Außerdem sind Beispiele für ein Vulkanisiermittel auf Basis eines Phenolharzes ein bromiertes Alkylphenolharz oder eine gemischtes vernetztes System mit Zinnchlorid, Chloropren oder anderen Halogen-Donoren und einem Alkylphenolharz. Hiervon können beispielsweise etwa 1 bis 20 phr verwendet werden.

Als weitere Mittel lassen beispielsweise Zinkweiß (ein ZnO) (etwa 5 phr), Magnesiumoxid (etwa 4 phr), Bleiocker (etwa 10 bis 20 phr), p-Chinondioxim, Phosphor-Dibenzoylchinondioxim, Tetrachlor-p-benzochinon, Poly-p-dinitrosobenzol (etwa 2 bis 10 phr) und Methylendianilin (etwa 0,2 bis 10 phr) anführen.

Außerdem ist es wahlweise auch möglich, einen Vulkanisierbeschleuniger zuzugeben. Als Vulkanisierbeschleuniger können solche auf Basis auf Aldehyd-Ammoniak, Guanidin, Thiazol, Sulfenamid, Thiuram, Dithio-säuresalzen, Thioharnstoff oder andere allgemeine Vulkanisierbeschleuniger in einer Menge von etwa 0,5 bis 2 phr verwendet werden.

Spezifische Vulkanisierbeschleuniger auf Aldehyd-Ammoniak-Basis schließen Hexamethylentetramin etc. ein; Vulkanisierbeschleuniger auf Guanidin-Basis schließen Diphenylguanidin etc. ein;

Vulkanisierbeschleuniger auf Thiazol-Basis schließen Dibenzothiazyldisulfid (DM), 2-Mercaptobenzothiazol und dessen Zinksalze, Cyclohexylaminsalze etc. ein;

Vulkanisationbeschleuniger auf Sulfenamid-Basis schließen Cyclohexylbenzothiazylsulfenamid (CBS), N-Oxydiethylenbenzothiazyl-2-sulfenamid, N-t-Butyl-2-benzothiazolsulfenamid, 2-(Thymolpolynyldithio)benzothiazol etc. ein;

Vulkanisierbeschleuniger auf Thiuram-Basis schließen Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD), Tetraethylthiuramdisulfid, Tetramethylthiurammonosulfid (TMTM), Dipentamethylthiuramtetrasulfid etc. ein;

Vulkanisierbeschleuniger auf Dithiosäuresalz-Basis schließen Zn-dimethyldithiocarbamat, Zn-diethyldithiocarbamat, Zn-di-n-butylthiocarbamat, Zn-ethylphenyldithiocarbamat, Tc-Diethyldithiocarbamat, Cu-dimethyldithiocarbamat, Fe-dimethyldithiocarbamat, Pipecolinpipecoreyldithiocarbamat etc. ein;

Vulkanisierbeschleuniger auf Thioharnstoff-Basis schließen Ethylthioharnstoff, Diethylthioharnstoff etc. ein.

Außerdem schließt der in der vorliegenden Erfindung verwendete Vulkanisierbeschleuniger ein allgemeines Hilfsmittel für Gummi-Verwendungen ein. Beispielsweise können Zinkweiß (etwa 5 phr) oder Stearinsäure und Ölsäure und Zinksalze davon (etwa 2 bis 4 phr) verwendet werden.

Die verschiedenen Additive (mit Ausnahme des Vulkanisiermittels) können zur thermoplastischen Harzkomponente oder der Elastomerkomponente während des oben erwähnten Knetschritts zugegeben werden, aber vorzugsweise werden sie im voraus vor dem Kneten beigemischt. Der zum Kneten der thermoplastischen Harzkomponente und der Elastomerkomponente verwendete Knetter ist nicht besonders beschränkt. Beispielsweise können ein Schneckenextruder, ein Knetter, ein Banbury-Mischer, ein Biaxialknetter/Extruder etc. verwendet werden. Unter diesen wird zum Kneten der thermoplastischen Harzkomponente und Elastomerkomponente und für die dynamische Vulkanisierung der Elastomerkomponente vorzugsweise ein Biaxialknetter/Extruder verwendet. Außerdem können zwei oder mehrere Knetertypen für sukzessives Kneten verwendet werden. Als Bedingung für das Schmelzkneten sollte die Temperatur wenigstens so hoch sein wie die Temperatur, bei der die thermoplastische Harzkomponente schmilzt. Außerdem beträgt die Schergeschwindigkeit während des Knetens vorzugsweise  $1000 \text{ bis } 7500 \text{ s}^{-1}$ . Die Gesamtknetzeit beträgt vorzugsweise 30 s bis 10 min und bei Verwendung eines Vulkanisiermittels 15 s bis 5 min. Die nach dem oben erwähnten Verfahren geknetete und hergestellte thermoplastische Elastomierzusammensetzung kann nach den gewöhnlichen Formungsmethoden für thermoplastische Harze wie Spritzguß und Extrusion geformt werden.

Die nach dem oben erwähnten Verfahren hergestellte erfindungsgemäße thermoplastische Elastomierzusammensetzung hat eine Biiegsamkeit (Flexibilität) von nicht mehr als 150 MPa, ausgedrückt als Young-Modul, und eine Hitzebeständigkeit für eine Fluidisierungs-Starttemperatur von  $150^\circ\text{C}$  oder mehr.

## Beispiele

Die vorliegende Erfindung wird nun im Detail unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele näher erläutert, auf die sie allerdings nicht beschränkt ist.

### Beispiele 1 bis 11 und Vergleichsbeispiele 1 bis 3

#### 1. Synthese von syndiotaktischem Polypropylen

Isopropylcyclopentadienyl-1-fluoren, das nach einem herkömmlichen Verfahren hergestellt wurde, wurde in Form der Lithium-Verbindung mit Zirkontetrachlorid umgesetzt, und anschließend umkristallisiert. Eine Menge von 0,2 g des resultierenden Isopropyl (cyclopentadienyl-1-fluorenyl)zirkonimidchlorids und 30 g Methylaluminonoxan, hergestellt von Toyo Akzo Co., Ltd. (Polymerisationsgrad 16,1) wurde verwendet und in einem Autoklaven mit einem Innenvolumen von 200 l bei einem Polymerisationsdruck von 3 Atü ( $3 \text{ kg/cm}^2 - \text{G}$ ) bei  $20^\circ\text{C}$  2 h polymerisiert. Nach der Polymerisation wurde das unumgesetzte Propylen ausgetrieben und die Polymerisationsmischung mit einer wäßrigen Salzsäure-Lösung gewaschen und dann filtriert, so daß 5,6 kg syndiotaktisches Polypropylen erhalten wurden. Dieses Polypropylen hatte gemäß  $^{13}\text{C}$ -NMR eine syndiotaktische Pentadenfraktion von 0,935.

#### 2. Herstellung der Elastomerkomponente

Kautschuk und verschiedene Additive wurden in einen verschlossenen Banbury-Mischer gemäß der Formulierung eines in Tabelle 1 gezeigten Masterbatch gegeben und bei  $150^\circ\text{C}$  5 min gemischt, um die Elastomerkomponente herzustellen. Dann wurde die Elastomerkomponente mit einer Walze für Gummi zu einer Folie einer Dicke von 2,5 mm geformt und dann mittels eines Pelletisierers für Kautschuk pelletisiert, um dann für das Kneten mit der thermoplastischen Harzkomponente unter Verwendung eines Biaxialkneters/Extruders eingesetzt zu werden.

Tabelle I

(Gew.-%)

	Master Batch (MB)					
	1	2	3	4	5	6
SBR*1	100	-	-	-	-	-
Br-IIR*2	-	100	-	-	-	-
NBR*3	-	-	100	-	-	-
CM*4	-	-	-	100	-	-
EPDM*5	-	-	-	-	100	-
ACM*6	-	-	-	-	-	100
GPF*	60	60	60	60	60	60
Stearinsäure*8	2	2	2	2	2	2
Paraffinisches Prozeßöl*9	10	10	10	10	10	10

\*1: SBR (Nipol 1502) (Nippon Zeon)

\*6: ACM (Nipol AR71) (Nippon Zeon)

\*2: Br-IIR (Brombutyl 2244) (Exxon)

\*7: GPF (Seast V) (Tokai Carbon)

\*3: NBR (Nipol 1043) (Nippon Zeon)

\*8: Stearinsäure (Bead Stearic Acid NY) (Nippon Yushi)

\*4: CM (Elaslene 401AE) (Showa Denko)

\*9: Paraffinisches Prozeßöl (Machine Oil 22)

\*5: EPDM (EPT 3045) (Mitsui Petrochemical Industries)

(Showa Shell Sekiyu)

## 3. Herstellung eines thermoplastischen Elastomeren

Ein syndiotaktisches Polypropylen und ein weiteres thermoplastisches Harz wurden trocken gemischt. Das

resultierende Produkt wurde als thermoplastische Harzkomponente verwendet, die in einen ersten Einlaß eines Biaxialextruders eingebracht und gemischt wurde; dann wurde die Elastomerkomponente aus einem zweiten Einlaß zugegeben und mit der thermoplastischen Harzkomponente vermischt. Dann wurde die Vulkanisiermischung aus einem dritten Einlaß zugegeben und alles zusammen bei einer Knettemperatur von 210°C und einer Schergeschwindigkeit von  $1150 \text{ s}^{-1}$  geknetet und in eine Strangform extrudiert. Die Stränge wurden mit Wasser gekühlt und dann mit einem Harzpelletisierer pelletisiert, so daß die thermoplastische Elastomierzusammensetzung erhalten wurde.

#### 4. Messung der physikalischen Eigenschaften

Die physikalischen Eigenschaften der resultierenden Zusammensetzung oder der thermoplastischen Harzkomponente oder Elastomerkomponente wurden nach den folgenden Methoden gemessen. Die Ergebnisse werden in Tabelle II gezeigt.

##### (1) Schmelzviskosität

Ein syndiotaktisches Polypropylen und eine weitere thermoplastische Harzkomponente wurden in den in den Beispielen und Vergleichsbeispielen gezeigten Verhältnissen bei 210°C in einem kleinen Monoaxialextruder vorgeknetet und zur Bildung der thermoplastischen Komponente pelletisiert. Dann wurden die Schmelzviskositäten (Einheit: Poise) der thermoplastischen Harzkomponente, die auf die oben erwähnte Weise hergestellt worden war, und der Elastomerkomponente (ausschließlich der Vulkanisiermischung) mit einem Kapillarrheometer bei einer Schergeschwindigkeit von  $1150 \text{ s}^{-1}$  und einer Temperatur von 210°C unter Verwendung einer Öffnung von 1 mm Durchmesser  $\times$  10 mm Länge gemessen.

##### (2) Zugfestigkeit, Dehnung, Young-Modul

Pellets der oben hergestellten thermoplastischen Elastomierzusammensetzung wurden zu einer Folie einer Dicke von 0,5 mm mit einer Heißpresse geformt. Die Folie wurde dann in Nr. 3 Hantel-Formen ausgestochen, die zur Messung der physikalischen Eigenschaften gemäß JIS K 6251 verwendet wurden. Der Young-Modul in diesem Zeitpunkt wurde aus der Steigung einer Tangente ermittelt, die bezüglich der Kurve des anfänglichen Zugbereichs der resultierenden Spannungs-Zug-Kurve gezogen wurde.

##### (3) Fluidisierungsstarttemperatur

Die Temperatur, bei der die Fluidisierung (Verflüssigung) begann, wurde in einem "Koka"-Fließtestgerät unter einer Belastung von  $10 \text{ kgf/cm}^2$ , die an die thermoplastische Elastomierzusammensetzung angelegt wurde, und unter Erhöhung der Temperatur mit einer Geschwindigkeit von 5°C pro Minute gemessen.

##### (4) Schmelzindex (MI)

Gemessen gemäß JIS K 7210 unter einer Belastung von 2,16 kgf bei 230°C.

Die in den Beispielen und Vergleichsbeispielen der vorliegenden Erfindung verwendeten Additive waren wie folgt:

ZnO: Zinkweiß Nr. 3 (Seido Kagaku)

Schwefel: Schwefelpulver (Karuizawa Seirenscho)

Trimercaptotriazin: ZISNET-F (Sankyokasei)

DM: Nocceler DM (Ouchi Shinkyo Kagaku)

MDCA: 2-Mercaptobenzothiazoldicyclohexylaminsalz (Ouchi Shinkyo Kagaku)

Zn St: Zinkstearat (Seido Kagaku)

Butantetracarbonsäure: BTC (Mitsui Toatsu Fine)

Nylon 6: Amilan CM1010 (Toray)

PBT: Ultradur B4500 (BASF)

Isotactic PP: MJ170 (Tokuyama)



5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

3



	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Vg.- bsp. 1	Bsp. 4	Bsp. 5	Bsp. 6	Bsp. 7	Bsp. 8	Bsp. 9	Bsp. 10	Bsp. 11	Vg.- bsp. 2	Vg.- bsp. 3
Vulkanisierungssystem														
ZnO	0,35	0,87	1,05	1,22	0,87	0,87	-	0,87	-	0,87	0,87	0,87	0,87	0,87
Schwefel	0,23	0,58	0,7	0,81	0,58	0,58	-	0,58	-	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58
Zn St	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Trimercaptotriazin	-	-	-	-	-	-	0,44	-	-	-	-	-	-	-
DM	0,12	0,29	0,35	0,41	0,29	0,29	-	0,29	-	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
MDCA	-	-	-	-	-	-	0,44	-	-	-	-	-	-	-
Butantetracarbonsäure	-	-	-	-	-	-	-	-	0,58	-	-	-	-	-
Volumenbruch														
$\phi_d$	0,2	0,5	0,6	0,7	0,48	0,49	0,44	0,48	0,47	0,51	0,48	0,51	0,53	0,56
$\phi_m$	0,8	0,5	0,4	0,3	0,52	0,51	0,56	0,52	0,53	0,49	0,52	0,49	0,47	0,44
Schmelzviskosität														
$\eta_d$ (Poise)	2000	2000	2000	2000	1300	2400	3100	1500	1400	2000	2000	2000	2000	2000
$\eta_m$ (Poise)	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1400	1400	1100	1000	1200
$\alpha$ -Wert														
$\alpha$	0,15	0,59	0,89	1,38	0,87	0,49	0,31	0,72	0,77	0,73	0,64	0,58	0,56	0,76

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60

	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Vg.- bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.	Bsp.</
--	------	------	------	--------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	--------

65

Wenn das Produkt  $\alpha$  der Volumenverhältnisse und Viskositätsverhältnisse der thermoplastischen Harzkomponente und Elastomerkomponente größer als 1 wird, wie in Vergleichsbeispiel 1, kehrt sich die Phasenstruktur des hergestellten thermoplastischen Elastomers um und die Elastomerkomponente wird zur Matrix, so daß die

Elastomerkomponente vulkanisiert (vernetzt), während das Vulkanisierungssystem dynamisch zugegeben wird, d. h. es tritt das sogenannte "scorching" (Anvulkanisation) auf und ein Mischen wird daher unmöglich.

Selbst wenn andererseits  $\alpha$  nicht mehr als 1 beträgt, wird dann, wenn z. B. nur Nylon 6 oder ein anderes Material mit hoher Hitzebeständigkeit und hohem Young Modul als thermoplastische Harzkomponente verwendet wird, das hergestellte thermoplastische Elastomer (Vergleichsbeispiele 2 und 3) eine hohe Hitzebeständigkeit haben, jedoch auch einen hohen Young Modul und als Elastomer keine ausreichende Flexibilität.

Im Gegensatz dazu verringert eine thermoplastische Elastomerzusammensetzung, die als Matrix eine thermoplastische Harzkomponente mit einem syndiotaktischen Polypropylen verwendet, den Young Modul stark, während die Hitzebeständigkeit erhalten bleibt; außerdem hat diese Zusammensetzung ausreichende Flexibilität.

Im übrigen ist die Art der Elastomerkomponente nicht beschränkt. Beispielsweise kann eine beliebige Substanz verwendet werden, die Bestandteil des thermoplastischen Elastomers sein kann und eine Vulkanisierungsmischung zeigt, die für die Elastomerkomponente geeignet ist (Beispiele 4 bis 8). Demgemäß sollten die weitere thermoplastische Harzkomponente außer dem syndiotaktischen Polypropylen und die Elastomerkomponente geeignet gewählt werden, so daß die erforderlichen Eigenschaften je nach Anwendung der thermoplastischen Elastomerzusammensetzung erzielt werden.

Wie durch die Ergebnisse von Tabelle II gezeigt wird, ist es erfindungsgemäß möglich, eine Kautschukzusammensetzung mit hoher Hitzedeformationsbeständigkeit und gummiartigem Verhalten zu erhalten, indem eine thermoplastische Harzkomponente, die 10 bis 95 Gew.-% syndiotaktisches Polypropylen enthält, und eine Kautschukkomponente miteinander gemischt werden.

#### Patentansprüche

1. Thermoplastische Elastomerzusammensetzung, umfassend eine thermoplastische Harzkomponente, die 10 bis 95 Gew.-% eines Polypropylens mit einer syndiotaktischen Struktur enthält, und eine Elastomerkomponente, wobei diese Zusammensetzung einen  $\alpha$ -Wert, der wie folgt definiert ist, von 1 oder weniger hat:

$$\alpha = (\Phi_d / \Phi_m) \times (\eta_m / \eta_d)$$

worin der Volumenbruch der thermoplastischen Harzkomponente mit  $\Phi_m$  bezeichnet wird und ihre Schmelzviskosität unter Mischungsbedingungen  $\eta_m$  ist und der Volumenbruch der Elastomerkomponente  $\Phi_d$  und ihre Schmelzviskosität  $\eta_d$  ist.

2. Thermoplastische Elastomerzusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin das erwähnte syndiotaktische Polypropylen zu 90 Gew.-% oder mehr aus Propylen und zu 10 Gew.-% oder weniger aus wenigstens einem  $\alpha$ -Olefin besteht.

3. Thermoplastische Elastomerzusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Pentadenfraktion des syndiotaktischen Polypropylens wenigstens 0,7 beträgt.

4. Thermoplastische Elastomerzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elastomerkomponente ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Dienkautschuk, hydriertem Kautschuk, Olefinkautschuk, halogeniertem Kautschuk, Silikonkautschuk, sulfoniertem Kautschuk, Fluorokautschuk und thermoplastischem Kautschuk.

5. Thermoplastische Elastomerzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der thermoplastischen Harzkomponente zur Elastomerkomponente 90:10 bis 15 : 85 (Gew.-%) beträgt.

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**